

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129424

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06			H 0 1 F 1/06	A
B 2 2 F 3/00			B 2 2 F 3/00	C
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 41/02	G
41/02			1/04	H
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号 特願平7-281692

(22)出願日 平成7年(1995)10月30日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 新井 聖

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

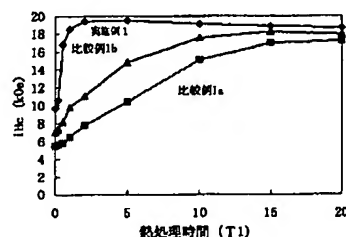
(54)【発明の名称】 永久磁石用磁性粉末、永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

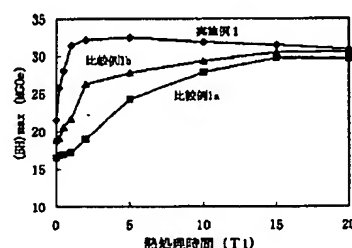
【課題】 本発明は、熱間加工法により作製される R-F e-B 系永久磁石において、従来より熱処理性に優れた磁石を得るための永久磁石用磁性粉末と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶粒内に α -F e が残存していない $R_2F e_{14}B$ 相から主になる第1成分粉末と R-F e-M 系からなる第2成分粉末を混合した粉末を用いて、熱間加工および熱処理を行う。さらに第1成分粉末の組成限定、D y による置換、粉末の平均粒度、熱間加工時の加工度限定を行った。

【効果】 従来に比べて、熱処理性に優れた磁石が得られる。また組成限定、粉末の平均粒度限定、熱間加工時の加工度限定により、機械的強度、磁気特性、耐食性を損なうことなく熱処理性に優れた磁石を得ることができる。



(a)



(b)

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ミクロ組織中において、その結晶粒内に α -Fe相を含まない $R_2Fe_{14}B$ 相を主とし、 $R-Fe-B$ 系（但しRはPrおよびNdの1種または2種からなる希土類元素）からなる第1成分粉末と、 $R-Fe-M$ 系（MはCu, Ga, Al, Si, Sn, Ag, の内、1種または2種以上の金属元素）からなる第2成分粉末とを混合してなる永久磁石用磁性粉末。

【請求項2】 前記第1成分粉末の合金組成が、 $R_uFe_{100-u-v}B_v$ なる組成式で表したとき、

$$13 \leq u \leq 20$$

$$6 \leq v \leq 8$$

なる組成域にあることを特徴とする請求項1記載の永久磁石用磁性粉末。

【請求項3】 前記第1成分粉末と前記第2成分粉末を混合した後の平均組成が、 $R_xFe_yB_zM_{100-x-y-z}$ なる組成式で表したとき、

$$15 \leq x \leq 17.5$$

$$y - 14z > 0$$

$$4.8 \leq z$$

$$0.3 \leq 100 - x - y - z \leq 2.0$$

なる組成域にあることを特徴とする請求項1および2記載の永久磁石用磁性粉末。

【請求項4】 前記第2成分粉末のRの一部をDyにより置換したことを特徴とする請求項1～3記載の永久磁石用磁性粉末。

【請求項5】 前記第1成分粉末の平均粒度が $20 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする請求項1～4記載の永久磁石用磁性粉末。

【請求項6】 前記第1成分粉末および第2成分粉末は不活性ガスを用いたガスアトマイズ法により作製された合金粉末であることを特徴とする請求項1～5記載の永久磁石用磁性粉末。

【請求項7】 上記の永久磁石用磁性粉末を熱間加工し、さらに熱処理することにより作製される永久磁石。

【請求項8】 上記の永久磁石用磁性粉末を金属カプセル中に脱気してから密封した後、熱間加工を施し、さらに熱処理する事を特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項9】 前記熱間加工時の加工度が80%～95%であることを特徴とする請求項8記載の永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は異方性化のために熱間加工を施すことにより作製される希土類永久磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 $R-Fe-B$ 系磁石は高い磁気特性を持つ希土類磁石であり、焼結法や急冷法などにより作製される。その製法の一つとして鑄造インゴットに対して、

ホットプレス、熱間圧延、熱間押出などの熱間加工を施す方法が挙げられる（特開昭64-704号公報など）。また鑄造インゴットの替わりに、不活性ガス中でアトマイズする事によって得られる合金粉末を使用し、これをカプセル中に封入し、熱間押出しを行って異方性磁石を作製する方法が特公平04-68361号公報や特開昭63-287007号公報に示されている。以下これらの磁石を熱間加工法により作製される永久磁石と呼ぶ。熱間加工法により作製される永久磁石においては、文献1（A.Arai et.al, Journal of Applied Physics vol.75 No.10 p6631）に示されているように、焼結磁石と比較して高い機械的強度が得られる。特に引張強度は焼結磁石の約3倍の強度を持つという特徴を持っている。

【0003】 熱間加工法により作製される永久磁石に於いては、特開平5-315120号公報、特開平6-302419号公報などに示されているように粒界相として $R_6Fe_{13}Cu$ 相などのRとFe+Mの比がほぼ6:14の $R-Fe-M$ 型の相を晶出させることで高い磁気特性が得られ、磁気特性と機械的強度にすぐれた永久磁石を提供することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術においては、以下のような課題を有している。まず、上述のような熱間加工タイプの磁石において、良好な磁気特性と割れの発生が少ない磁石を得るためには、特開平6-224016号公報3頁3欄40行～4欄13行に示されているような特定の合金組成域でインゴットを鑄造しなければならない。このような合金組成域では、溶湯の凝固時に於て初晶としてまず $\gamma-Fe$ 相結晶粒が形成され、その後 $\gamma-Fe+L$ （液相） $\rightarrow R_2Fe_{14}B$ で表される包晶反応によって $\gamma-Fe$ の周囲から $R_2Fe_{14}B$ 相（以下2-14-1相とする）が形成されて鑄造組織を形成する。すなわち2-14-1相の結晶粒の内部に $\gamma-Fe$ 相が核のようになって存在する組織が、包晶反応の途中で形成される。凝固・冷却過程で包晶反応が完了すれば、鑄造組織の2-14-1相結晶粒内には $\alpha-Fe$ 相（ $\gamma-Fe$ の低温での安定相である）は存在しないことになるが、上述した特開平6-224016号公報で示されているような組成域では包晶反応は完了しない。このため通常の金型鑄造により作製したバルク状のインゴットやガスアトマイズ法による合金粉末の鑄造後のミクロ組織においては、2-14-1相の結晶粒の内部に、 $\alpha-Fe$ 相が残った組織となってしまう。このようなミクロ組織を有する鑄造インゴットあるいはアトマイズ合金粉末は、熱間加工を施した後でも $\alpha-Fe$ 相が残存してしまう。 $\alpha-Fe$ 相は軟磁性相であるため、磁気特性を劣化させる原因となる。従来はこの $\alpha-Fe$ 相を消滅させるために、熱間加工を施した後1000℃付近の温度で10時間以上の長時間の熱処理が必要であった。しかもこのような熱処理を施しても鑄造組織における2-14-1相の結晶粒が粗大である場合などには、反

応に必要な拡散距離が長くなるため、包晶反応を完全に終了させることは困難であった。

【0005】さらに主相以外の粒界相に着目すると、上記の包晶反応による2-14-1相への変態が進まない場合には、粒界相部分のFe原子の濃度が低くなり、前述のR-Fe-M型の相が形成され難くなる。この相は2-14-1相結晶粒の粒子間の分離を促進し、保磁力を向上させる役割を担うため、形成され難くなると高保磁力を得ることが難しくなるという問題点もあった。

【0006】またDyでRの一部を置換する場合、従来の技術では、2-14-1相において合金組成で置換した割合だけ、Rの代わりにDyが入ることになる。Dyが入ると鑄造組織が粗大化し易く、上述した α -Feの残存がより顕著となり、熱処理性がさらに低下する。また磁化の低下もおこるという問題点があった。特開平6-96928号公報には、焼結磁石において主に2-14-1相からなる粉末とDyを添加した粉末とを混合して焼結する方法が開示されているが、熱処理性に関する効果は記載されていない。

【0007】本発明は叙上のような問題点を解決するために、熱間加工を行う以前の工程に着目し、2種の異なる組成を持った粉末を混合した永久磁石用粉末を、従来のような単一の組成からなるインゴットあるいは合金粉末の替わりとして提供し、その混合粉末を熱間加工することにより、熱処理性に優れ、かつ良好な磁気特性と機械的強度が得られる希土類永久磁石とその製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の永久磁石用磁性粉末は、ミクロ組織中において、その結晶粒内にFe相を含まない $R_2Fe_{14}B$ 相を主とし、R-Fe-B系（但しRはPrおよびNdの1種または2種からなる希土類元素）からなる第1成分粉末と、R-Fe-M系（MはCu, Ga, Al, Si, Sn, Ag, の内、1種または2種以上の金属元素）からなる第2成分粉末とを混合してなることを特徴とする。

【0009】また本発明の永久磁石用磁性粉末は、前記第1成分粉末の合金組成が、 $R_uFe_{100-u-v}B_v$ なる組成式で表したとき、

$$13 \leq u \leq 20$$

$$6 \leq v \leq 8$$

なる組成域にあることを特徴とする。

【0010】さらに本発明の永久磁石用磁性粉末は、前記第1成分粉末と前記第2成分粉末を混合した後の平均組成が、 $R_xFe_yB_zM_{100-x-y-z}$ なる組成式で表したとき、

$$15 \leq x \leq 17.5$$

$$y-14z > 0$$

$$4.8 \leq z$$

$$0.1 \leq 100-x-y-z \leq 2.0$$

なる組成域にあることを特徴とする。

【0011】さらに本発明の永久磁石用磁性粉末は、前記第2成分粉末のRの一部をDyにより置換したことを特徴とする。

【0012】また本発明の永久磁石用磁性粉末は、前記第1成分粉末の平均粒度が20~100 μm であることを特徴とする。

【0013】また、前記第1成分粉末および第2成分粉末は不活性ガスを用いたガスアトマイズ法により作製された合金粉末であることを特徴とする。

【0014】そして本発明の永久磁石は、上記の永久磁石用磁性粉末を熱間加工し、さらに熱処理することを特徴とする。

【0015】また本発明の永久磁石の製造方法は、上記の永久磁石用磁性粉末を金属カプセル中に脱気してから密封した後、熱間加工を施し、さらに熱処理する事を特徴とする。

【0016】さらに本発明の永久磁石の製造方法は、前記熱間加工時の加工度が80%~95%であることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】R-Fe-B3元系合金では文献2 (Y. Matsuura et al., Japanese Journal of Applied Physics vol.24 No.8 pp. L635-L637) の状態図に示されているようにFeリッチな領域では凝固時の初晶として γ -Fe相が晶出する。そしてこの領域よりもFeレスな領域では2-14-1相を初晶とする組成域が存在している。実際の鑄造を行う際の凝固速度は文献2に示されているような状態図作成の場合よりもかなり速いため、 γ -Feが初晶である領域と2-14-1相が初晶である領域の境界線はFeリッチ側にずれると考えられるが、それでも従来の特開平6-224016号公報などで示される組成領域は明らかに主相として γ -Fe相が晶出する領域に存在する。このような理由から、従来の組成域で単独で鑄造またはアトマイズを行った場合には、鑄造組織に γ -Fe相の低温での安定相である α -Fe相が2-14-1相結晶粒内に残存してしまい、熱処理性を低下させるばかりでなく、保磁力の低下を招く。

【0018】これに対して、初晶として2-14-1相が晶出するような組成域で鑄造した合金粉末を使用すれば、液相から直接2-14-1相が凝固するために、鑄造後の組織として α -Fe相が存在することはなくなる。したがって長時間の熱処理によって包晶反応を完了させる必要は皆無となる（包晶反応自体がなくなる）。最終的な組成に合わせ込むためにはこのような、ミクロ組織が主としてその粒内に α -Fe相を持たない2-14-1相からなる合金粉末と、ほぼ粒界相部分にあたるもう1種の組成の合金粉末とを混合すればよい。このため熱間加工後の熱処理時間が従来に比べて大幅に短い時間で済む、すなわち熱

処理性が大きく向上するため、低コスト化が可能となる。また得られる磁気特性も従来に比べて高い値が得られる。

【0019】ここで付け加えれば、熱処理性に優れることが本発明の主たる効果であるので、合金粉末を熱処理して α -Fe相を消滅させることは主旨に反するものであり、熱処理を施さない状態でミクロ組織中に α -Fe相がない粉末を使用することで効果が挙げられるものである。

【0020】次に本発明の第1成分粉末の組成限定理由について述べる。まず、B量が6原子%より少ない組成域とR量が13原子%より少ない組成域においては、製造したままのミクロ組織において主相結晶粒内に α -Fe相が残存してしまう。このため熱処理性は従来と同レベルとなってしまう。B量が8原子%より高い場合には、粉末内における主相以外の相、特にBリッチ相が多くなり、磁化の低下の原因となると共に熱間加工性に悪影響をおよぼし、割れを生ずる原因となる。またR量が20原子%より高い場合は、ミクロ組織において2-14-1相以外の相、特に低融点のRリッチ相が多くなる。このような低融点のRリッチ相が多すぎる場合には、熱間加工時に液相のみが加工に従って局部的に排出されて、液相の少ない部分と多い部分に分かれてしまい、圧延材内部における組成のばらつきを生じさせる。このため角型性の劣化など磁気特性に悪影響を及ぼすという問題が生じる。さらにまた排出される液相と金属カプセルとが融着し、圧延材に割れを生じるという問題もおこる。

【0021】次に混合粉末の平均組成の限定理由について述べる。まずR量については熱間加工性を確保しつつ、良好な磁気特性を得るために、15原子%~17.5原子%とすることが望ましい。15原子%未満の組成域では熱間加工時に発生する割れが激しく、磁石製品歩留まりが劣化するため大幅なコストアップを招く。また17.5原子%を越える組成域では、2-14-1相体積率の減少や角型性の劣化による磁気特性の大幅な低下を招く。B量については4.8原子%未満の組成では軟磁性相である R_2Fe_{17} 相の存在が顕著となり、保磁力および角型性の劣化を招く。またB量の上限については、その原子%の14倍の数値が磁石中のFeの原子%の数値よりも低いことが条件となる。B量がこれより多い組成域においては、先述した、RとFe+Mの比がほぼ6:14のR-Fe-M型の相を晶出させることが不可能となるためである。Mで表される添加元素としてはCu, Ga, Al, Si, Sn, Ag, の内、1種または2種以上の金属元素が望ましい。これらの元素はいずれも上記のR-Fe-M型の相を形成し、保磁力向上に寄与するためである。その添加量は0.1原子%以上で有れば添加をしない3元素よりは明らかに高保磁力化の効果が見られる。しかし添加量が2.0%を越えた場合には磁性ポテンシャルの低下が顕著となるため添加の効果はな

くなり、また熱間加工性も低下する。

【0022】Rの一部をDyで置換することにより高保磁力化を図ることができるが、第1成分粉末でDy置換を行った場合には、先述したように熱処理性の低下を招く。しかし本発明のように、第2成分粉末のみにおいてRの一部をDyによって置換すれば、第1成分粉末中の2-14-1相結晶粒の粗大化を起こすことはない。このため熱処理性が劣化することはない。熱間加工・熱処理の工程において、2-14-1相結晶粒の表面は、Dyの拡散によって局部的に異方性磁界が高くなり、磁化反転の抑制の効果が顕著になり、高い保磁力が得られる。Dyの置換量は、混合後の平均組成において、好ましくはRの4~20%とすることが望ましい。これは4%未満では保磁力向上の効果は少なく、20%を越える置換量では磁化の低下が著しくなってしまうためである。

【0023】第1成分粉末の平均粒度は、20~100 μm の範囲にあることが望ましい。平均粒度が20 μm より小さい場合は含有酸素濃度が高くなり、耐食性および磁気特性に悪影響を及ぼす。また100 μm より第一成分の平均粒度が大きくなる場合には、粉末中のミクロ組織において、2-14-1相結晶粒が粗大となり、配向度および保磁力の低下を招く。さらに粉末の均一な混合が困難となり、最終的に得られる磁石における特性ばらつきが顕著になってしまう。

【0024】本発明の永久磁石用粉末は、金型鑄造によって作製された2種のバルク状のインゴットを粉砕する事によって得られた粉末や、単ロール法あるいは双ロール法で作製した鑄造薄片を粉砕した粉末を使用してもよいが、より好ましい方法としてはガスアトマイズ法により作製した2種の合金粉末の混合物を使用する方法が挙げられる。ガスアトマイズ法により作製した粉末を使用した場合には、その後に粉砕工程を経ることがないため、工程が簡略化され低コスト化が可能となる。また粉末中の主相粒の結晶粒径も比較的均一なものが得られ、ミクロ組織のばらつきが小さくなり、良好な磁気特性が得られる。

【0025】上述のような粉末は、金属製のカプセル中に入れられてから熱間加工に供される。このとき必ずカプセル中に粉末を入れた後に真空引きなどによって脱気しなければならない。もし脱気を行わずにカプセル中に封入してから熱間加工を行った場合にはカプセル中に残存する空気により高温において粉末が酸化あるいは窒化されてしまうために機械的強度、磁気特性に悪影響を及ぼす。

【0026】また熱間加工時の加工度80~95%にする事が望ましい。これは80%以下では異方性化の寄与が小さいため、磁気特性特に最大エネルギー積が低い値になってしまうためである。また95%を越える加工度になると、最終的に得られる磁石における割れの発生が顕著となり、製品歩留まりを大幅に低下させる。

【0027】以下、本発明の実施の形態を実施例により具体的に述べる。

【0028】(実施例1) $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78.8}\text{B}_{6.2}$ なる組成となるように原料を秤量し、これをArガス中にてガスアトマイズ法により噴霧して粉末の平均粒度が $5.5\mu\text{m}$ の第1成分粉末を得た。これとは別に $\text{Pr}_{21.1}\text{Fe}_{75.2}\text{Cu}_{3.7}$ なる組成となるように原料を秤量し、同じくArガス中にてガスアトマイズ法により噴霧して平均粒度が $5.0\mu\text{m}$ の第2成分粉末を得た。この第1成分粉末と第2成分粉末を重量比82:17として十分混合し、平均の組成が $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ となる混合粉末を得た。この混合粉末を低炭素鋼(SS41)製のカプセルに充填し、カプセル内を真空引きしながら、電子ビーム溶接をして密封した。さらに、このカプセルを 950°C で30分大気炉中にて加熱し、繰加工度(板厚減少率)85%の熱間圧延を行った。

【0029】これに対し、 $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ なる組成となるように原料を秤量してから高周波溶解炉にて溶解し、合金インゴットを水冷銅金型中に鑄造してインゴットを作製し、インゴットから切り出したピレットをSS41製カプセル中に封入し、さらに上述と同条件で熱間圧延を行った。これを比較例1aとする。

【0030】また、 $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ なる組成となるよう原料を秤量し、これを溶解後Arガス中でガスアトマイズを行って合金粉末を得て、上述と同条件で熱間圧延を行った。これを比較例1bとする。

【0031】このようにして得られた本実施例および比較例1a、1bのサンプルについてAr雰囲気中にて $1025^\circ\text{C}\times T_1$ 時間+ $500^\circ\text{C}\times 2$ 時間の熱処理を行った後、磁気特性を測定した。得られた保磁力(iH_c)および最大エネルギー積($(BH)_{\text{max}}$)と T_1 との関係をそれぞれ図1(a)、(b)に示した。

【0032】図から明らかなように本実施例においては、高温の熱処理時間(T_1)が非常に短い時間で高い保磁力を得ることができる。これに対し比較例においては、短い熱処理時間では保磁力は低い値にとどまっている。また本実施例では、得られる iH_c の最高値も比較例に比べて高い値となっている。

【0033】本実施例の第1成分粉末のミクロ組織を観察した結果、2-14-1相結晶粒内に $\alpha\text{-Fe}$ 相の残存は見られなかった。これに対し、比較例1aのインゴット及び比較例1bの合金粉末のミクロ組織においては、主相結晶粒中に残存 $\alpha\text{-Fe}$ 粒の残存する組織となっていた。

【0034】さらに詳細な検討をするために、合金粉末あるいはインゴット中に残存する $\alpha\text{-Fe}$ の定量を、文献3(W. L. Liu et. al, proc. of 12th Int. Worksho

p on RE Magnets and their Applications p168)に示されている方法(以下ITMA法とする)で、 400°C での磁化曲線を振動試料型磁力計(VSM)による測定により行った。その結果、本実施例の第1成分粉末には $\alpha\text{-Fe}$ は全く残存していなかった。これに対して比較例1aのインゴット及び比較例1bの合金粉末の測定では $\alpha\text{-Fe}$ はそれぞれ10.3wt%, 5.3wt%づつの残存が認められた。

【0035】このように本発明によれば従来に比べて熱処理時間が短時間で済み、かつ高い保磁力を有する磁石を得ることができる。

【0036】(実施例2) $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{85-v}\text{B}_v$ で表される各組成をもつ第1成分粉末を実施例1と同様なガスアトマイズ法で作製し、得られた粉末についてITMA法により粉末中に残存する $\alpha\text{-Fe}$ の定量を行った。B量(v)を横軸に、残存する $\alpha\text{-Fe}$ の量を縦軸にプロットした結果を示す。図から明らかなように、Bが6原子%未満の場合には $\alpha\text{-Fe}$ の残存が見られる。

【0037】ここで $\alpha\text{-Fe}$ の残存が見られた $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{5.5}$ の粉末と $\alpha\text{-Fe}$ の残存が見られなかった $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{6.5}$ の粉末をそれぞれ第1成分粉末とし、 Pr-Fe-Ga 3元系からなる第2成分粉末をそれぞれ混合して、平均組成がいずれも $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{77.4}\text{B}_{5.1}\text{Ga}_{0.5}$ となるような混合粉末2種を作製した。この2種の混合粉末を実施例1と同様な条件でSS41製カプセル中に脱気・封入し、熱間圧延を行った。圧延後 $1025^\circ\text{C}\times T_1$ 時間+ $500^\circ\text{C}\times 2$ 時間の熱処理を行い、その結果得られた磁石の保磁力(iH_c)および最大エネルギー積($(BH)_{\text{max}}$)と T_1 の関係をそれぞれ図3(a)、(b)に示す。ただし $\alpha\text{-Fe}$ の残存の見られなかった $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{6.5}$ の粉末を第1成分粉末としたものを実施例2、 $\alpha\text{-Fe}$ の残存が見られた $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{5.5}$ の粉末を第1成分粉末としたものを比較例2として図中に示した。図から明らかなように、混合粉末を使用する場合においても、ミクロ組織において2-14-1相粒内に $\alpha\text{-Fe}$ が残存しない粉末を用いた場合には、熱処理性に優れることがわかる。

【0038】次に最終的な混合粉末の平均組成が $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{77.4}\text{B}_{5.1}\text{Ga}_{0.5}$ となるように、表1に示す組み合わせで混合粉末を作製し、実施例1と同様な条件で熱間圧延を行った。圧延後 $1025^\circ\text{C}\times 2$ 時間+ $500^\circ\text{C}\times 2$ 時間の熱処理を行って得られた磁気特性と、それぞれの圧延材について割れ・クラックの発生の有無を目視により評価した結果を併せて表1に示す。

【0039】

【表1】

	第1成分組成 (at%)	第2成分組成 (at%)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	割れの 有無
1	Pr ₁₅ Fe _{78.6} B _{6.4}	Pr _{52.3} Fe _{38.4} Ga _{9.3}	9.2	20.5	無し
2	Pr _{13.1} Fe _{81.1} B _{5.8}	Pr ₄₅ Fe _{50.6} Ga _{4.1}	12.9	24.9	無し
3	Pr _{17.2} Fe _{76.8} B _{6.0}	Pr _{16.8} Fe _{80.8} Ga _{3.4}	17.8	29.1	無し
4	Pr _{16.5} Fe ₇₇ B _{6.5}	Pr _{18.8} Fe _{78.6} Ga _{2.3}	18.9	32.4	無し
5	Pr _{14.5} Fe _{78.3} B _{7.2}	Pr _{23.2} Fe _{75.1} Ga _{1.7}	19.2	32.0	無し
6	Pr _{18.5} Fe _{73.7} B _{7.8}	Pr _{14.2} Fe _{84.3} Ga _{1.4}	18.7	30.9	無し
7	Pr _{16.5} Fe _{76.3} B _{8.2}	Pr _{19.5} Fe _{79.2} Ga _{1.3}	13.5	23.7	有り
8	Pr _{16.5} Fe _{74.6} B _{8.5}	Pr _{17.1} Fe _{81.6} Ga _{1.3}	10.6	19.8	有り

【0040】表から明らかなように、第1成分粉末におけるB量が8原子%を越える場合には、圧延材に割れが発生するようになる。

【0041】以上のようなことから、第1成分粉末においてB量を6～8原子%とすることにより熱処理性に優れ、かつ良好な磁気特性と機械的強度を有する磁石を得ることができる。

【0042】(実施例3) 実施例1と同様なArガス中でのガスアトマイズ法により作製されたPr_{93.5-94}Fe_{6.5}B_{6.5}なる組成の第1成分粉末について実施例2と同様なITMA法により残存するα-Feの定量を行った。その結果を図4に示す。図から明らかなようにR量が13原子%未満の場合にはα-Feの残存が見られる。

【0043】ここでα-Feの残存が見られたPr₁₂Fe_{81.5}B_{6.5}の粉末とα-Feの残存が見られなかったPr₁₅Fe_{78.5}B_{6.5}の粉末をそれぞれ第1成分粉末とし、Pr-Fe-Sn3元系からなる第2成分粉末をそれぞれ混合して、平均組成がいずれもPr_{16.7}Fe_{77.4}B_{5.4}Sn_{0.5}となるような混合粉末2種を作製した。この2種の混合粉末のそれぞれを実施例1と同様な条件で

SS41製カプセル中に脱気・封入し、熱間圧延を行った。圧延後1025℃×T₁時間+500℃×2時間の熱処理を行い、その結果得られた磁石の保磁力(iHc)および最大エネルギー積((BH)_{max})とT₁の関係をそれぞれ図5(a)、(b)に示す。ただしα-Feの残存の見られなかったPr₁₅Fe_{78.5}B_{6.5}の粉末を第1成分粉末としたものを実施例3、α-Feの残存が見られたPr₁₂Fe_{81.5}B_{6.5}の粉末を第1成分粉末としたものを比較例3として図中に示した。図から明らかなように、混合粉末を使用する場合においても、ミクロ組織において2-14-1相粒内にα-Feが残存しない粉末を用いた場合には、熱処理性に優れることがわかる。

【0044】次に最終的な混合粉末の平均組成がPr_{16.7}Fe_{77.4}B_{5.4}Sn_{0.5}となるように、表2に示す組み合わせで混合粉末を作製し、実施例1と同様な条件で熱間圧延を行った。圧延後1025℃×2時間+500℃×2時間の熱処理を行って得られた磁気特性と、得られたそれぞれの圧延材について割れ・クラックの発生の有無を目視により評価した結果を併せて表2に示す。

【0045】

【表2】

	第1成分組成 (at%)	第2成分組成 (at%)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	割れの 有無
1	Pr _{10.5} Fe _{83.3} B _{6.2}	Pr _{56.8} Fe _{39.5} Sn _{3.7}	9.7	20.9	無し
2	Pr _{12.5} Fe ₈₁ B _{6.5}	Pr _{37.7} Fe _{59.3} Sn ₃	10.8	24.8	無し
3	Pr _{13.2} Fe _{79.7} B _{7.1}	Pr _{28.1} Fe _{69.8} Sn _{2.1}	16.3	28.5	無し
4	Pr _{14.5} Fe _{79.2} B _{6.3}	Pr _{20.5} Fe _{67.1} Sn _{3.4}	17.8	31.4	無し
5	Pr _{16.7} Fe _{75.8} B _{7.5}	Pr _{16.7} Fe _{81.5} Sn _{1.8}	19.0	32.0	無し
6	Pr _{18.9} Fe _{73.8} B _{7.2}	Pr ₁₀ Fe ₈₈ Sn ₂	19.2	30.3	無し
7	Pr _{20.2} Fe _{72.1} B _{7.7}	Pr _{8.4} Fe _{89.9} Sn _{1.7}	17.8	25.6	有り
8	Pr _{21.5} Fe _{70.7} B _{7.8}	Pr _{5.9} Fe _{92.5} Sn _{1.6}	13.4	24.3	有り

【0046】表から明らかなように、第1成分粉末におけるR量が20原子%を越える場合には、SS41製のカプセルと液相が熱間加工中に融着し、圧延材に割れが発生するようになる。また磁気特性も組成ばらつきなどのため低くなる。

【0047】以上のようなことから、第1成分粉末においてR量を13～20原子%とすることにより熱処理性に優れ、かつ良好な磁気特性と機械的強度を有する磁石を得ることができる。

【0048】(実施例4) さまざまな組成を持つ第1

成分粉末と第2成分粉末を混合して、平均組成の異なる混合粉末を作製した。本発明の平均組成の組成領域にあるものと、領域外にあるものをそれぞれ本発明、比較例として表3に分類して示した。このような混合粉末を用いて実施例1と同様な条件で熱間圧延を行い、1025℃×2時間+500℃×2時間の熱処理を行った。その結果得られた保磁力(iHc)および最大エネルギー積((BH)_{max})を表3中に併せて示す。

【0049】

【表3】

	番 号	第1成分組成 (at.%) 第2成分組成 (at.%)	平均組成 (at.%)	iHc kOe	(BH)max (MG0e)
本 発 明	1	Pr ₁₆ Fe _{77.8} B _{6.2} Pr _{12.7} Fe _{83.3} Cu ₄	Pr _{15.5} Fe _{78.6} B _{5.3} Cu _{0.6}	18.5	31.8
	2	Pr _{13.1} Fe _{80.7} B _{6.2} Pr _{31.3} Fe _{67.8} Ga _{0.9}	Pr ₁₇ Fe _{77.9} B _{4.9} Ga _{0.2}	17.1	30.5
	3	Pr ₁₀ Nd ₈ Fe ₇₅ B ₇ Pr ₈ Nd _{5.8} Fe _{84.8} Al _{1.6}	Pr _{9.5} Nd _{7.5} Fe _{76.7} B _{5.5} Al _{0.8}	16.5	33.1
	4	Pr ₁₀ Nd ₉ Fe _{74.2} B _{5.8} Pr _{7.6} Nd _{1.7} Fe _{85.7} Sn ₅	Pr _{9.5} Nd _{7.5} Fe _{76.6} B _{5.4} Sn _{1.0}	19.2	30.7
	5	Nd _{13.5} Fe _{79.3} B _{7.2} Nd _{20.3} Fe ₇₅ Ga _{1.3} Si _{2.4}	Nd _{15.1} Fe _{78.3} B _{5.5} Ga _{0.3} Si _{0.8}	15.9	33.8
	6	Pr ₁₅ Fe _{78.5} B _{6.5} Pr _{22.4} Fe _{71.1} Ag ₄ Ga _{2.5}	Pr _{16.5} Fe ₇₇ B _{5.2} Ag _{0.8} Ga _{0.5}	18.8	32.5
比 較 例	7	Pr _{15.1} Fe _{77.7} B _{7.2} Pr _{6.9} Fe _{80.7} Sn _{2.4}	Pr _{13.4} Fe _{80.4} B _{5.7} Sn _{0.5}	10.5	25.8
	8	Pr _{12.6} Nd ₃ Fe _{76.9} B _{7.5} Pr ₉ Nd _{18.6} Fe ₆₈ Ga _{14.9}	Pr ₁₂ Nd _{5.3} Fe ₇₄ B _{6.2} Ga _{2.5}	9.2	23.5
	9	Nd _{18.5} Fe _{77.2} B _{6.3} Nd _{42.4} Fe _{34.7} Cu _{22.9}	Nd _{18.2} Fe _{74.4} B _{5.9} Cu _{1.5}	8.3	24.3
	10	Pr ₁₅ Fe ₇₈ B ₇ Pr _{22.2} Fe _{34.8} Ag ₃	Pr _{15.5} Fe ₇₅ B _{6.5} Ag ₃	7.4	21.9

【0050】表から明らかなように、本発明によれば熱処理性に優れ、高い磁気特性を持つ磁石を得ることができる。

【0051】(実施例5) 実施例1と同様なガスアトマイズ法によって得られたNd₁₄Fe_{80.2}B_{6.8}からなる平均粒度が60μmの第1成分粉末と、Nd_{20.5}Dy₄Fe_{71.5}Si₄からなる平均粒度が40μmの第2成分粉末を混合し、平均組成がNd_{15.2}Dy_{0.8}Fe_{77.8}B_{5.4}Si_{0.8}となる混合粉末を得た。この混合粉末をSS41製のカプセルに充填し、真空引きしながら電子ビーム溶接により封入した。その後900℃にて50分の加熱を大気炉中で行ってから押出比率(断面減少率)が85%の熱間押出を行った。これを実施例5とする。

【0052】これに対して、平均粒度が60μmのNd_{15.2}Dy_{0.8}Fe_{77.8}B_{5.4}Si_{0.8}なる組成の合金粉末を同様のガスアトマイズ法によって得て、上記と同様の熱間押出を行った。これを比較例5aとする。

【0053】さらに、平均粒度が55μmのNd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{77.8}B_{5.4}Si_{0.8}なる組成のアトマイズ粉末を上記と同様に作製し、上記と同条件で熱間押出を行っ

た。これを比較例5bとする。

【0054】このようにして得られた3種の熱間押出材について、1025℃×T₁時間+500℃×2時間の熱処理を施した。その結果、得られた保磁力(iHc)および最大エネルギー積((BH)_{max})とT₁の関係をそれぞれ図6(a)、(b)に示す。図から明らかなように、本実施例によれば熱処理性に優れるだけでなく、最終的な組成においてDy量が同等であっても、従来に比べて高い保磁力を維持し、かつエネルギー積も高い値が得られる。さらに、平均組成において従来よりも少ないDy量で、最大エネルギー積を劣化させることなく、高い保磁力を得ることができる。

【0055】(実施例6) Pr₁₀Nd_{4.8}Fe₇₉B_{6.2}なる組成のガスアトマイズ粉末を、アトマイズ条件を変えて噴霧し、粉末の平均粒度が5μmから200μmの各粒度である粉末を作製した。これとは別にPr_{16.2}Nd₅Fe_{74.1}Cu_{3.7}なる組成の母合金インゴットを作製し、同じくArガス中にてガスアトマイズ法により噴霧し、第1成分粉末と同等の平均粒度を持つ第2成分粉末を得た。第1成分粉末と第2成分粉末を、混合粉末の平

均組成が $\text{Pr}_{11}\text{Nd}_5\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ となるように重量比を82:18として十分混合して混合粉末を得た。これを金属製カプセル中に脱気・封入し、実施例1と同様の条件で熱間圧延を施した。圧延後 $1025^\circ\text{C} \times 2$ 時間 $+500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行い、得られた磁石について磁気特性と磁石中の含有酸素濃度を測定した。その結果を表3に示す。また各磁石サンプルを所望

の形状に切断・研磨し、磁石表面にスプレー法によりエポキシ樹脂で膜厚が $20\mu\text{m}$ となるようにコーティングを施し、ついで耐食性試験を温度 60°C 、湿度90%の雰囲気条件にて行い、外観状況を観察して耐食性の評価を行った。表3にその結果を併せて示す。

【0056】

【表4】

平均粒度 (μm)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	酸素濃度 (ppm)	耐食性試験結果 外観状況 (60°C x 90%湿度)
5	17.0	27.8	3100	500時間後膜ふくれ
15	17.9	28.6	2050	"
20	18.1	30.3	1100	1000時間後良好
40	18.5	32.5	950	"
55	17.8	33.5	830	"
75	17.5	31.4	790	"
100	16.7	29.9	720	"
125	11.8	26.8	650	"
150	10.0	25.3	590	"
200	8.9	23.9	550	"

【0057】表から明らかなように、平均粒度が20から $100\mu\text{m}$ にある第1成分粉末を使用することにより、熱処理性に優れ、かつ耐食性も良好な永久磁石を得ることができる。

【0058】(実施例7) $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78.8}\text{B}_{6.2}$ なる組成の合金インゴットを水冷銅金型中に鑄造し、これを粉砕して平均粒度が $50\mu\text{m}$ の第1成分粉末を得た(これをa粉末とする)。また同組成の合金をArガス中でガスアトマイズすることにより、やはり平均粒度が $50\mu\text{m}$ の第1成分粉末を得た(これをb粉末とする)。これらとは別に第2成分粉末として平均粒度が $40\mu\text{m}$ の $\text{Pr}_{21.1}\text{Fe}_{75.2}\text{Cu}_{3.7}$ からなる粉末をガスアトマイズ法により作製した。このようにして得られた2種の第1成分粉末と第2成分粉末を、いずれも重量比で82:17に混合して、平均組成を $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ とした2種類の混合粉末を得た。この2種の混合粉末をSS41製のカプセル中にそれぞれ脱気・封入した後、 950°C で総加工度80%の熱間圧延を行った。得られた2種の圧延材について $1025^\circ\text{C} \times 2$ h $+500^\circ\text{C} \times 2$ hの熱処理をAr雰囲気中にて行った。熱処理後圧延材からサンプルを切り出し、磁気特性を直流自記磁束計により測定した。その結果得られた減磁曲線を図7に示す。第1成分粉末としてa粉末を使用した結果を実施例7、第1成分粉末としてb粉末を使用した結果を比較例7として図中に示した。

【0059】図から明らかなように、インゴットより粉砕した合金粉末を用いた比較例では角型性が劣るのに対し、ガスアトマイズ粉末を使用した本実施例では良好な磁気特性を得ることができる。

【0060】(実施例8) $\text{Pr}_{15}\text{Fe}_{78.8}\text{B}_{6.2}$ なる組成の合金を実施例1と同様なガスアトマイズ法により噴霧し、平均粒度が $50\mu\text{m}$ の第1成分粉末を得た。これとは別に $\text{Pr}_{21.1}\text{Fe}_{75.2}\text{Cu}_{3.7}$ なる組成の合金を同様にガスアトマイズ法により噴霧し、平均粒度が40

μm の第2成分粉末を得た。第1成分粉末と第2成分粉末を、平均の組成が $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.2}\text{Cu}_{0.6}$ となるように重量比を82:17として十分混合して混合粉末を得た。このようにして得られた混合粉末をSS41製カプセル中に脱気・封入した後、 950°C で30分大気炉中で加熱してから圧延を行った。熱間圧延を行う際、その加工度(板厚減少率)を50%から98%まで変化させた。得られたそれぞれの圧延材からサンプルを切り出し、 $1025^\circ\text{C} \times 2$ h $+500^\circ\text{C} \times 2$ hの熱処理を施した後、磁気特性の測定を行った。図8は横軸に加工度、縦軸に磁気特性値(iHc、(BH)_{max})をプロットした結果である。図から明らかなように、加工度が80%に達しない領域では(BH)_{max}は低い値にとどまっている。逆に95%を越える加工度では磁気特性の低下が見られ、かつ圧延材に割れの発生も顕著にみられた。

【0061】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に示すような効果を有する。

【0062】ミクロ組織中にFeを含まないで主に2-14-1相からなる第1成分粉末と、R-Fe-M系からなる第2成分粉末を混合した磁性粉末を出発原料とすることにより、熱処理性に優れ、かつ従来よりも高い磁気特性を持つ磁石を提供することができる。また第1成分粉末の組成を規定することにより、良好な磁気特性を持つとともに、圧延材に発生する割れを防ぐことができる。

【0063】第2成分粉末の一部をDyによって置換することにより、従来よりも熱処理性に優れ、かつ良好な磁気特性を、従来よりも低いDy添加量で実現でき、高温での使用に適する磁石を、より低コストで得ることができる。

【0064】第1成分粉末の平均粒度を規定することにより、耐食性を劣化させることなく熱処理性に優れた磁石を得ることができる。

【0065】合金粉末としてガスアトマイズ法により得られる粉末を使用することにより、工程の簡略化が可能となるだけでなく、良好な磁気特性を得ることができる。

【0066】また熱間加工時の加工度を規定することにより、熱処理性に優れた磁石を安定して提供することができる。

【0067】本発明によれば以上のような効果により、高い機械的強度と磁気特性のバランスに優れ、大型磁石を得ることも可能な、熱間加工法によるR-Fe-B系磁石の特長がさらに助長される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) 本発明の実施例1と比較例1a、1bにおける1025℃での熱処理時間(T_1)と保磁力(iH_c)の関係図。

(b) 本発明の実施例1と比較例1a、1bにおける1025℃での熱処理時間(T_1)と最大エネルギー積($(BH)_{max}$)の関係図。

【図2】 $(Pr_{0.6}Nd_{0.4})_{15}Fe_{85-v}B_v$ におけるB量(v)と粉末中に残存する α -Feの量の関係図。

【図3】 (a) 本発明の実施例2と比較例2における1025℃での熱処理時間(T_1)と保磁力(iH

c)の関係図。

(b) 本発明の実施例2と比較例2における1025℃での熱処理時間(T_1)と最大エネルギー積($(BH)_{max}$)の関係図。

【図4】 $(Pr_{0.6}Nd_{0.4})_uFe_{93.5-u}B_{6.5}$ におけるR量(u)と粉末中に残存する α -Feの量の関係図。

【図5】 (a) 本発明の実施例3と比較例3における1025℃での熱処理時間(T_1)と保磁力(iH_c)の関係図。

(b) 本発明の実施例3と比較例3における1025℃での熱処理時間(T_1)と最大エネルギー積($(BH)_{max}$)の関係図。

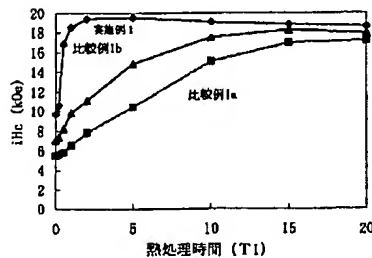
【図6】 (a) 本発明の実施例5と比較例5a、5bにおける1025℃での熱処理時間(T_1)と保磁力(iH_c)の関係図。

(b) 本発明の実施例5と比較例5a、5bにおける1025℃での熱処理時間(T_1)と最大エネルギー積($(BH)_{max}$)の関係図。

【図7】 実施例7および比較例7における減磁曲線を表す図。

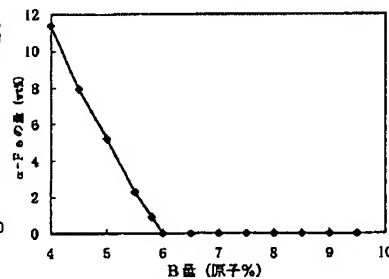
【図8】 熱間圧延時の加工度と磁気特性の関係図。

【図1】

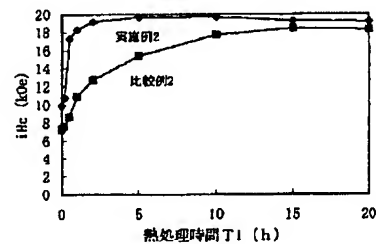


(a)

【図2】

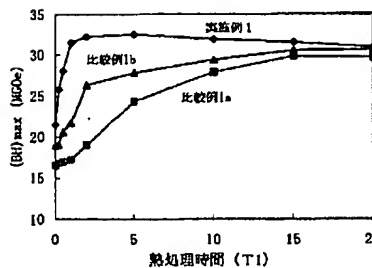


【図3】

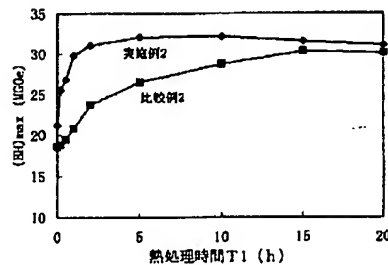
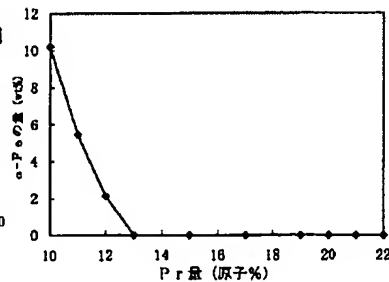


(a)

【図4】

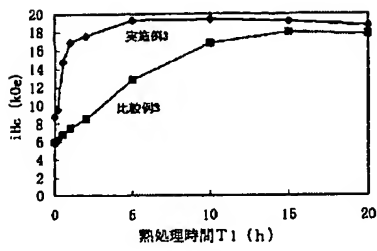


(b)



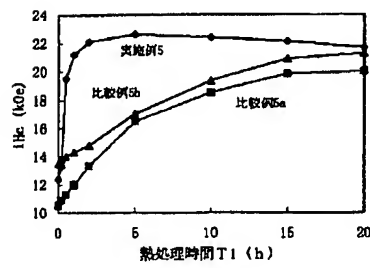
(b)

【図5】



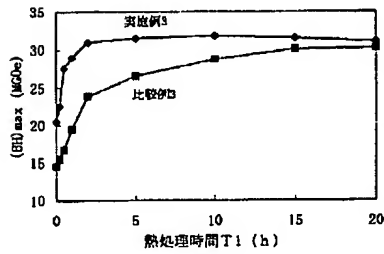
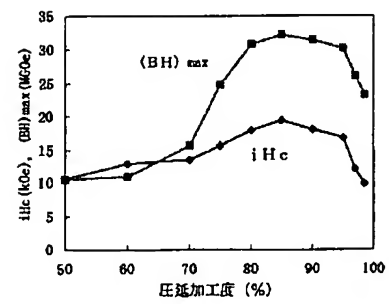
(a)

【図6】

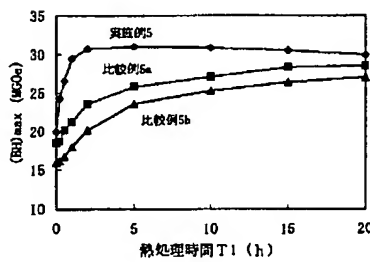


(a)

【図8】

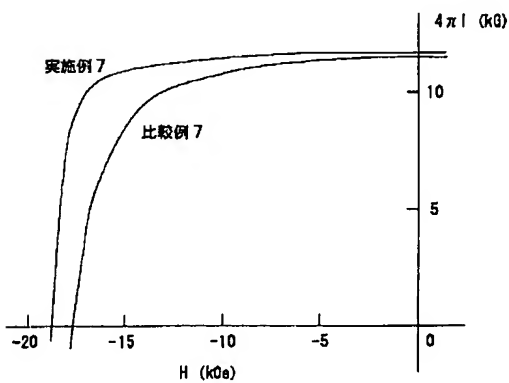


(b)



(b)

【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.